## ⑩ 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

#### ⑫ 公 開 特 許 公 報 (A) 平2-60968

@Int. Cl. 5

識別記号 PNL

庁内整理番号

@公開 平成2年(1990)3月1日

C 09 D 5/03

6845 - 4 J

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全8頁)

❷発明の名称 粉体塗料用樹脂組成物

> ②特 顧 昭63-214076

22出 願 昭63(1988) 8月29日

個発 阿 河 明 竹 Æ

哲 朗 大阪府泉大津市条南町 4-17

個発

博 文 大阪府八尾市太田 3-188-2 大阪府堺市出島町 2-7-46-410

⑫発 明 大 岡 者 正 隆 他出 顋 大日本インキ化学工業

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

株式会社

個代 理 人 弁理士 高橋 勝利

1. 発明の名称

粉体鱼料用樹脂粗成物

#### 2. 特許請求の範囲

1. 必須の成分として、数平均分子量が 1,000 ~ 100,000で、かつ軟化点(環球法)が60~ 150℃なる、水酸葢を有するフルオロオレフィ ン共重合体(4)と、

水酸基と反応性を有する硬化剤(B) を含んで成る、粉体塗料用樹脂組成物。

2. 必須の成分として、数平均分子量が 1,000 ~ 100.000で、かつ軟化点(環球法)が60~ 150℃なる、水酸基を有するフルオロオレフィ ン共宜合体(A)と、

水酸菇と反応性を有する硬化剤(B)と、

さらに、上記した水酸基含有フルオロオレフィ ン共重合体(2)と水酸基反応性硬化剂(3)との架構反 応を促進させるための硬化触媒(C)とを含んで成る、 粉件选料用樹脂组成物。

3. 前記水酸基含有フルオロオレフィン共重合

体Wが、フルオロオレフィン(a-1)の15~ 70 重量が、水酸基を含有する単量体(a-2)の 1~30重量が、および共重合可能な他の単量体 ( a - 3 ) の 5 ~ 8 4 度位 5 を、これ 5 全反応成分 の合計量が100重量もとなるように共宜合させ て得られるものである、精水項1または2に記載 の組成物。

4. 前記水酸基反応性硬化剤(B)がプロックポリ イソシアネート化合物である、請求項1または2 に配破の組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔 産業上の利用分野 〕

本発明は新規にして有用なる粉体資料用樹脂組 成物に関する。さらに詳細には、ペース樹脂成分 としての水酸茶含有フルオロオレフィン共賃合体 と、硬化剤成分としての水酸基反応性化合物とを 必須の成分として含んで成るか、あるいは水酸葱 含有フルオロオレフィン共重合体と、水酸若反応 性の硬化剤と、硬化触做とを含んで成る、いわゆ る、ふっ次樹脂系粉体強料用の樹脂組成物に関す

特別平2~60968(2)

**3**.

#### [ 従来の技術 ]

この種のふっ素質脂系の粉体塗料用の樹脂として、ふっ化ピニリデンを主成分とする熱可塑性タイプのものがある。

本っま樹脂(フルオロオレフィン共産合体)は、耐寒品性をはじめとして、耐熱性、耐摩耗性、非粘殖性かよび耐食性が良好であるために、広範に利用されてはいるものの、その反面で、融点が高い処から、粉砕に特殊な袋屋が必要となるし、高温での溶融焼付けもまた必要であるなどの不都合があって、粉体強料としての利用が殆んど為されてはいない、というのが現状である。

一方、熱硬化性の粉体造料としてのアクリル粉体塗料は、耐食性、耐汚染性または外観などがすぐれるものであるために広く用いられてはいるが、長期の耐食性が要求される用途には不十分なものであり、したがって、従来の製造方式による扱い易い形の、熱硬化性の高耐食性粉体塗料の実用化が発まれている。

との架橋反応を促進させるための硬化触媒(C)とを 含んで成る粉体塗料用樹脂組成物を提供とするも のである。

ここにおいて、上記したフルオロオレフィン共 重合体Wとしては、たとえば、ふっ化ビニル、ふ っ化ピニリテン、トリフルオロエチレン、テトラ フルオロエチレン、プロモトリフルオロエチレン、 クロロトリフルオロエチレン、ペンタフルオロブ ロピレン、ヘキサフルオロプロピレン、または (パー)フルオロアルキル若の炭素数が1~18 なる(パー)フルオロアルキルトリフルオロビニ ルエーテルの如き、フルオロオレフィン単位を必 須の構成単位として含有し、なおかつ、側鎖に水 及蓋をも含有するものなどが挙げられ、当該フル オロオレフィン共重合体のは、①上抱された如き フルオロオレフィン(以下、これを(\*-1)なる 一反応成分とする。〕と、後掲する如き、それぞ れ、水限基を含有する単元体[以下、これを (a-2 ) なる一反応成分とする。 ] と、これらのフル オロオレフィン(1-1)および水取苗含有単量体

# [発明が解決すべき課題]

すなわち、本発明は必須の成分として、環球法により測定された軟化点が60~1500でで、数平均分子量が1.000~100,000で、かつ水聚芸を含有するフルオロオレフィン共重合体(M)と、水酸基反応性の硬化剤(B)とを含んで成る、あるいは、こうしたフルオロオレフィン共重合体(M)と水酸基反応性硬化剤(B)と、これの共重合体(M)と硬化剤(B)

( a - 2 ) と共重合可能な他の単位体〔以下、これを( a - 3 ) なる一反応成分とする。〕とを共進合 させる方法;あるいは②予め関型しておかたができるかいは②予め関型しておからである。」というである。
たいできるが、は中、①なる方法によるのが前便であり、望ましい。

かかる①の方法により目的とするフルオロオレフィン共重合体 ( \* - 2 ) の代要例としては、 2 - ヒドロキシエテルピニルエーテル、 3 - ヒドロキシブテルピニルエーテル、 4 - ヒドロキシブテルピニルエーテル、 3 - ヒドロキシブテルピニルエーテル、 3 - ヒドロキシブテルピニルエーテル、 2 - ヒドロキシ - 2 - メテルプロピルピニルエーテル、 5 - ヒドロキシペンテルピニルエーテ

## 特開平2-60968(3)

ル、6 - ヒドロキシへキシルピニルエーテル、1
- ヒドロキシメテル・4 - ピニルオキシメテルシクロへキサン、2 - ヒドロキシエテルアリルエーテル、3 - ヒドロキシプロピルアリルエーテル、4 - ヒドロキシアチルアリルエーテル、2 - ヒドロキシエチルアクリレートまたは2 - ヒドロキシエチルメタクリレートなどが挙げられる。

当該水酸基含有単量体(a-2)のうち、共宜合性の点からすれば、ピニルエーテル系のものが最も望ましく、一方、アクリル系のものは、前掲のフルオロオレフィン(a-1)との共宜合性が不十分であるので、それらの使用量は、目的共宜合体(A)の重合率を低下させない範囲内に止められるべきである。

さらに、前掲された如きフルオロオレフィン
( a - 1 ) および水散差含有単量体 ( a - 2 ) と共登合可能な他の単量体 ( a - 3 ) の代表例としては、メチルピニルエーテル、エチルピニルエーテル、
n - プロピルピニルエーテル、イソプロピルピニ
ルエーテル、n - プチルピニルエーテル、イソプ

ナルピニルエーテル、 tert - プチルピニルエーテ ル、n - ペンチルピニル、n - ヘキシルピニルエ ーテル、n‐オクチルピニルエーテルもしぐは2 - エチルヘキシルピニルエーテルの如きアルキル ピニルエーテル類:シクロペンチルピニルエーテ ルレシクロヘキシルピニルエーテルもしくはメチ ルシクロヘキシルピニルエーテルの如きシクロア ルキルピニルエーテル類; ペンジルピニルエーテ ルもしくはフェネチルピニルエーテルの如きアラ ルキルピニルエーテル類; 2,2,3,3 - テトラフル オロプロピルビニルエーテル、 2,2,3,3,4,4,5,5 - オクタフルオロペンチルビニルエーテル、 2.2. 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9 - ヘャサテカフル オロノニルピニルエーテル、パーフルオロメチル ピニルエーテル、ペーフルオロエチルピニルエー テル、ペーフルオロプロピルピニルエーテル、パ ーフルオロオクチルピニルエーテルもしくはパー フルオロシクロヘキシルピニルエーテルの如き (パー)フルオロアルキルピニルエーテル類;ま たは酢酸ピニル、プロピオン酸ピニル、n - 酪酸

ピニルもしくはp‐tert‐ブチル安息香酸ピニル、または第三級炭素原子に結合したカルポキシル基を有する C5~C18 なる脂肪族カルポン酸のピニルエステル類よりなる群から選ばれる少なくとも1 種を用いるのが望ましい。

以上に掲げられたな理面合体(A) を 7 0 重量を 8 4 重量を 9 0 1 0 0 1 0 0 1 0 0 1 0 0 1 0 0 1 0 0 1 0 0 1 0 0 1 0 0 1 0 0 1 0 0 1 0 0 1 0 0 1 0 0 1 0 0 1 0 1 0 0 1 0 1 0 0 1 0 1 0 0 1 0 1 0 0 1 0

# 特開平2-60968(4)

て得られる強膜の耐溶剤性が不十分となるし、一方、30重量がを超えると、硬化剤(B)の使用量が多くなり、その結果として、どうしても耐食性の低下を招くことになるので、いずれも好ましくなく、さらに共産合可能な他の単量体(a-3)の使用量が5重量が未満の場合には、強膜の光沢のボー分となり易く、一方、84重量がを超えると、どうしても耐食性が低下するようになるので、いずれも好ましくない。

そして、当該フルオロオレフィン共重合体のを 調製するには、また、ラジカル電合開始剤の存在 下で、塊状重合、溶液(加圧)重合、懸濁重合ま たは乳化重合などの公知の方法により、回分式、 半速税式または速税式のいずれかの操作で行なえ ばよい。

上記したラジカル重合開始剤としては、アセチルパーオキサイドもしくはペンソイルパーオキサイド領にメチルエチルクトンパーオキサイドもしくはシクロヘキサノンパーオキサイドの如きケトン系パーオキサイ

ル、酢酸エチルもしくは酢酸アチルの如きェステル系;アセトン、メチルエチルケトンもしくはシクロヘキサノンの如きケーンが、メデルボルムアミドもしばメタノーンが、エタノール、インプロペノール、ローナタノール、オップタノール、サーンではエチレングリコールモノアルキルエーテルの独をである。

また、こうした共重合反応を行なりにさいしては、分子量調節剤としてラウリルメルカプタン、 オクチルメルカプタン、2 - メルカプトエタノー ルまたはα - メチルスチレン・ダイマーの如き各種の連鎖移動剤をも使用することができる。

共重合反応を行なりにさいしては、また、- 20 でより 1 5 0 でなる範囲内の温度が適当であるし、 概ね 1 0 0 kp/cm² 以下の反応圧力が適当である。

かかる反応条件によっては、水酸若含有単位体 (a-2)がフルオロオレフィン(a-1)ど共重合

共重合反応方法としては、前掲した如き各種の方法のうち、裕務重合法が最も簡便である。そのさいに用いられる容別として代表的なものにはトルエン、キシレン、シクロへキサン、ローへキサンもしくはオクタンの如き炭化水素系:酢酸メチ

するさい、往々にしてゲルに到るケースがあるが、 こうしたゲル化防止の上からは、第三級アミン類 や周形の塩蒸類などの、いわゆる塩基性物質を存 在させた状態で共産合反応を行なうのが望ましい。

このようにして得られるフルオロオレフィン共 頂合体(Wの分 放 さたは溶 液から、 媒質である水 または溶剤を除去する方法としては、 公知の方法 のいずれもが利用できるのが、とりわけ、 彼圧下 に加熱留出せしめるという方法が推奨できる。

さらに、当該フルオロオレフィン共重合体()の 軟化点としては、通常、60~150℃、好まし くは80~130℃なる範囲内が適切である。

この教化点が 6 0 で未満である場合には、粉体 強料の耐ブロッキング性に繋点が現われ易くなる

特閒平2-60968 (5)

し、一方、150℃を超えて余りに高くなると、 どうしても、強膜の平滑性などが劣るようになる ので、いずれも好ましくない。

次いで、前配した水酸蒸反応性硬化剤(3)、つまり、フルオロオレフィン共重合体(3)中の水酸差と反応性を有する硬化剤の代表例としては、アミノプラスト、プロックポリイソシアネート化合物、または多塩基酸(無水物)などが挙げられ、これら種々の硬化剤の併用は勿論、可能である。

どが挙げられるが、飲中、イソホロンジイソシアネート (IPDI) またはこの IPDI と各種ポリオール化合物との付加物の如き、いわゆるインホロンジイソシアネート系のポリイソシアネートをモーカプロラクタムでプロック化せしめた形のものの使用が望ましい。

さた、ウレットジオン結合の如き、熱によって イソシアネート基を再生するよりな化合物も使用 できることは勿論である。

さらに、前記した多塩菇酸硬化剤の代表例としては、一分子中に2個以上のカルポキンル菇を有するポリエステル樹脂、またはピロメリット酸などが挙げられるし、一分子・は 基 取無 水物硬化剤の代表例としては、一分子・中に2個以上の酸無 水菇を有する アクリル 樹脂、中に2個以上の酸無 水菇を有する アクリル 樹脂、無水トリメリット酸または無水ピロメリット酸などが代表的なものである。

以上に掲げられた各種の硬化剤(B)成分化合物の うちでも、とくに物性や貯蔵安定性(耐プロッキ ととは勿論である。

また、プロックポリイソシアネート化合物とは、 もとより、一分子中に少なくとも2個のイソシア オート基を有する各種ポリイソシアネート化合物 を公知慣用のアロック化剤でアロック化せしめて 得られる化合物のことであり、そのうち、ポリイ ソシアネート化合物の代表例としては、ヘキサメ チレンジイソシアネートもしくはトリメチルヘキ サメチレンジイソシアネートの如き脂肪族ジイソ シアネート類:水添キシリレンジイソシアネート もしくはイソホロンジイソシアネートの如き環状 脂肪族ジインシアネート類(脂環式ジインシアネ ート類);またはトリレンジインシアネートもし くは 4,4' - ジフェニルメタンジイソシアネートの 如き芳香族ジイソシアネート類などの有機ジイソ シアネート化合物、あるいはこれらの各種有機ノ イソシアネート化合物と、多価アルコール、低分 子量ポリエステル樹脂または水などとの付加物、 さらには、上記した有機ジイソシアネート化合物 同志の重合体やイソシアネート・ピウレット体を

ング性)などの面からは、プロックポリイソシア オート化合物の使用が望ましい。

さらにまた、前記した硬化触媒(C)の代表例とし ては、前掲のプロックポリイソシアネート化合物 を硬化剤(18) として用いる場合には、ツブチル錦り アセテート、ツナチル錫ジオクテート、ツナチル 錫ジラウレート、トリエテルアミンまたはジメチ ルアミノエタノールなどが旅げられるし、また硬 化剤(B)としてアミノブラストを用いる場合の硬化 触媒COの代表例としては、ペラトルエンスルホン 酸、燐酸、または燐酸のアルキルエステル、ある いは「ペッカミン P-198」〔大日本インキ化 学工業(株)製品]または「ネイキュア 155、 2500X、X-49-110、5225もしくは3525」 (アメリカ国キング社製品)などで代表されるジ ノニルナフタレンジカルポン散、ドアシルペンセ ンスルホン酸またはそれらの有根アミンプロック 化物などが挙げられる。

かくして得られる本発明の粉体性料用樹脂組成 物には、さらに必要に応じて、顔料、各種樹脂類、

## 特開平2~60968 (6)

流動調整剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤またはシ ランカップリング剤などの、公知慣用の各種添加 剤を加えることができるのは勿論である。

そして、本発明の組成物は、前掲された如きそれぞれの成分を、無ロールやコニーダーなどの混練機により、80~150で程度の温度で溶験温練し、次いで粉砕することによって得られる。

#### (実施例)

次に、本発明を参考例、実施例かよび比較例により一層具体的に説明するが、以下において、部 かよびるは特に断りのない限り、すべて重量店単 であるものとする。

参考例1~9(フルオロオレフィン共重合体(A)の調製例)

内容積が1 6 なるステンレス製の耐圧容器内に、メチルインプチルケトンの 4 0 0 8 と、「パープテル P V 」[日本油脂(株) 製の過酸化物系ラジカル電合開始剤]の8 8 と、ピス(1,2,2,6,6 -ペンタメチル・4 - ピペリジニル)セパケートの5 8 と、第 1 表に示されている通りのエチルピニ

入し、その後、パルナを閉めてから秤景した。

しかるのち、とれらのそれぞれの耐圧容器を、60 Cに加温された回転式恒温水槽に入れて、16時間反応を行なってから、内容物を取り出し、さらに減圧、加熱条件下に、溶剤および桿発分を留去して、各種の目的共重合体を得た。

それぞれのフルオロオレフィン共重合体(A)について、各特性値を測定した処、同表に示されるような結果が得られた。

ないで、液化採取したクロルトリフルオロエチレン(CTFE)または、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)を同表に示される通りの重量比で任込んで封管したし、一方、テトラフルオロエチレン(TFE)を用いる場合には、パルプ付きの耐圧容器を使用し、上述したと同様に各原料の任込みを行なったのち、TFE ポンペから、この TFE を 加圧封

## 特開平2-60968(7)

练	1	表

			S 7 9								
			1	2	3	1 4	5	6	7	8	9
	6)	нгр	160	120	160	<del>                                     </del>		160	160	-	
<del>tt</del>	成	CTFE				160	<u>-</u>			180	1 2 0
Z	n	TPE					160				
<b>*</b>	1	EVE	6 0	4 0	6 0	40	4 0		-40	40	4 0
	(b) 成	CHVE				<del>                                     </del>		6 0			
#	# D	HBVE	3 2	2 0	4 8	8	3 2	3 2	3 2	3 2	
1	"	ннуе									3 2
#	(e)	VV-9			132				4 0	·	
83		VBZ				192				4 0	4 0
成	应	PIV					2 0				
HĐ	n	VPTBZ	1 4 8	220	-		1 4 8		1 2 8	108	
		VCHC						188			168
#	飲	化点(C)	100	110	7 0	9 5	105	9 5	9 0	8 5	100
<b>!</b>	水	改芸鱼	4 0	2 5	60	1 0	4 0	4 0	4 0	4 0	3 0
	<b>a</b> t :	平均分子位	5,0 0 0	6,000	4,0 0 0	1 0,0 0 0	10.000	8,000	1 2,0 0 0	1 0,0 0 0	8,00
		コオレフィン 本(A) の呼称	A - 1	A - 2	A - 3	A = 4	A - 5	A - 6	A - 7	A - 8	A - 9

#### 实施例1~10

各参考例で得られたそれぞれのフルオロオレフィン共重合体(M)を、第2要に示されている通りの重量比の硬化剂(B) かよび充填剤を混合し、あるいは硬化剤(B)、硬化触媒(C) かよび充填剤を混合し、 冷却し、粉砕してから、150メッシュの金網にて分級して粉体性料を得た。

次いで、それぞれの粉体塗料を 0.8 m 厚のポンプライト処理領板に、焼付後の膜 即が 6 0 ~ 7 0 ミクロンとなるように各別に静電塗装し、 1 8 0 でで 2 0 分間焼付を行なって、 各種の硬化塗膜を得た。

それぞれの強度について賭物性の評価を行なった処、同表に示されるような結果が得られた。

なか、各物性の評価の要領ならびに基単は、次 に示す通りである。

平 滑 性…目視により判定

光 沢… JIS K5400 の 6·7 項に単拠

エ リ ク セ ン… JIS Z-2247 に単拠

このエリクセン値が大きいほど、 可視性にすぐれることを意味す る。

耐プロッキング性 … 粉体強料の158を40me の の 試験管に採取し、208/cm²の で重をかけて35℃に240時間放産してから試料を取り出し、そのさい、元の粉末状に戻る場合には「良好」とし、プロッキングが認められる場合には「不良」とした。

耐 侯 性…サンシャイン・ウェザオメータ ーにかけて 1,000時間後の、光 沢の保持事を以て表示し、数値 の高いものほど、耐 侯性にすぐ れていることを意味する。

9//

# 特開平2-60968(8)

洱 2	_#
-----	----

		実				拖			<b>9</b> 1,			比《	<b>快</b> 例
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2
	A - 1	100			1		100			I		76	市
共	A - 2		100										市戦
	A - 3			100								阪	7
1	A - 4				100							7	
	A - 5					100						1	フクイン
ŧ	A - 6		l					100				ŋ	シン
	A - 7		[						100				ŕ
#	A - 8									100		~	1
	A - 9										100	₹ ₹	Ė
健化	[IPDI adduct B-1530]1)	20	1 2.5		5	20	20	20	20	20	15	#	ŋ
崩	[BP-1540] <sup>2)</sup>			29								at l	호
充	収 別 「タイペーク CR-90」5)	40	40	40	4 0	40	Ĺ	40	40	40	40	. –	ポリエステル
西加河「アクロナール 47」4)			ı								#4	<i>&gt;</i>	
_	~ × × 1 ×		0. 5										格料
硬(	と触媒 ジプテル錫ジラウレート						0. 2						
盩	平界性			线					35			良 好	ग
巫	光 択 (60°)	96	98	95	91	90	100	92	92	9 9	93	9 5	9 (
姓	エリクセン値(=)					>	7					4_	_>:
能	一 町プロッキング社 人						好					8	好
#6	計 食性	98	99	95	97	99	98	98	97	98	9 6	30	10

- 註 1) アメリカ国ヒェルス社製の、イソホロンジイソシアネートのエーカプロラクタム・プロック化物
   2) 同上社製の、ウレットジオン結合を有するイソホロンジイソシアネート化合物
   3) 石原産業(株)製のルテル型酸化テタン
   4) 西ドイツ国バスフ社製の疣庭剤

## (発明の効果)

第2表の結果からも明らかなように、本発明の 粉体を料用樹脂組成物は、従来型粉体強料を遙か に使請する耐候性を有すると共に、確々の物性の **パランスにも使れるものであることが知れる。** 

代理人 弁理士 髙